



PCT

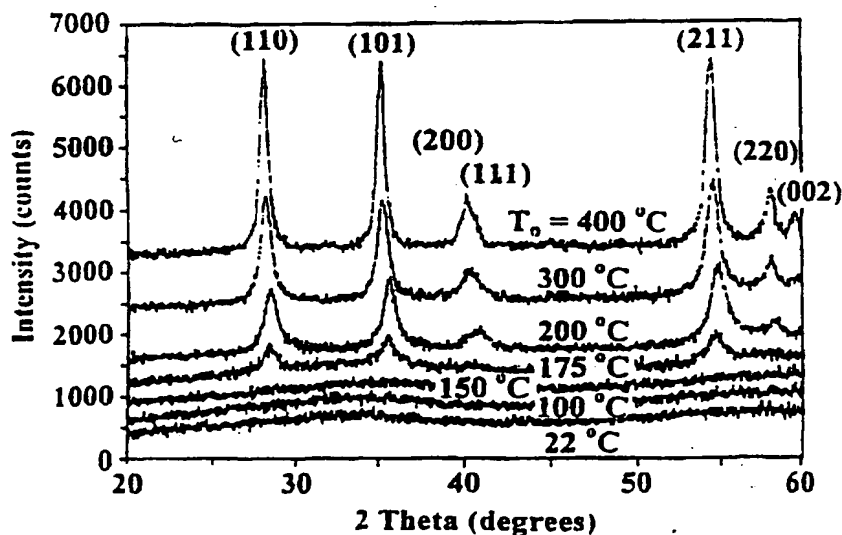
WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : H01G 9/00, 9/04, H01M 4/02, 4/36, 4/52, 4/58, 4/60, 4/62, 4/86, 4/90, 4/96, 6/48, 10/18	A1	(11) International Publication Number: WO 98/02891 (43) International Publication Date: 22 January 1998 (22.01.98)
(21) International Application Number: PCT/US96/20914 (22) International Filing Date: 19 December 1996 (19.12.96) (30) Priority Data: 678,222 11 July 1996 (11.07.96) US (71) Applicant: THE UNITED STATES OF AMERICA [US/US]; Secretary of the Army, Pentagon, Washington, DC 20310 (US). (72) Inventors: ZHENG, Jian-Ping; Apartment #195, 61 Country Club Road, Eatontown, NJ 07724 (US). JOW, T., Richard; 101 Ormont Road, Chatham, NJ 07928 (US). (74) Agents: ANDERSON, William, H. et al.; U.S. Army CECOM, AMSEL-LG-LS, Fort Monmouth, NJ 07703-5010 (US).	(81) Designated States: AU, CA, CN, IL, JP, KP, KR, VN, Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report.</i> <i>With amended claims.</i>	

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: ELECTRODE MATERIALS FROM HYDROUS METAL AND/OR HYDROUS MIXED METAL OXIDES AND METHOD OF PREPARING THE SAME



BEST AVAILABLE COPY

(57) Abstract

An electrode material comprised of hydrous metal oxide, such as ruthenium oxide, is annealed up to temperature just below the temperature at which the hydrous metal oxide would crystallize. Therefore, the hydrous metal oxide remains amorphous or non-crystalline. A hydrous metal oxide material treated in this manner provides a charge storage capacity and energy density greater than 747 F/g and 92 joules/gram, respectively, over 1 V range in a sulfuric acid electrolyte. This invention also provides a method of material preparation, wherein a sol-gel process is used to fabricate the hydrous metal oxides and wherein commercially available hydrous ruthenium oxide powders are treated and annealed.

⑬ 公表 平成2年(1990)5月17日

⑭ Int.Cl.⁸ 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求
C 07 D 239/52 6529-4C 予備審査請求 未請求 部門(区分) 3(2)
A 01 N 43/54 F 8930-4H
6529-4C C 07 D 239/55 ※ (全22頁)

⑯ 発明の名称 複素環式化合物

⑰ 特 願 昭63-507176
⑱ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑲ 翻訳文提出日 平1(1989)5月22日
⑳ 国際出願 PCT/CH88/00163
㉑ 国際公開番号 WO89/02891
㉒ 国際公開日 平1(1989)4月6日

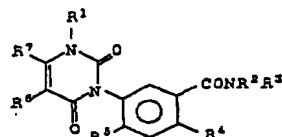
優先権主張 ㉓ 1987年9月23日 ㉔ スイス(CH) ㉕ 3677/87-7

⑳ 発 明 者 ウエンガー, ジャン スイス国シーエツチ-8610 ウステル, ブルネンビーゼンストラ
セ 1
㉑ 出 願 人 エフ. ホフマン - ラ ロシ スイス国 パーゼル グレンツアーヘルストラッフェ 124
ユアーゲー
㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名
㉓ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FR(広域特許), GB
(広域特許), HU, IT(広域特許), JP, KR, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), U
S

最終頁に続く

請求の範囲

1. 一般式



〔式中、 R^1 は水素、 C_{1-4} - アルキル、 C_{1-6} - ハロアルキル、 C_3 または C_6 - アルケニルあるいは C_5 または C_6 - アルキニルを表わし、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-8} - アルキル、 C_{2-8} - アルケニル、 C_{3-8} - アルキニル、 C_{1-8} - ハロアルキル、 C_{1-8} - ヒドロキシアルキル、 C_{1-6} - アルコキシ - C_{1-8} - アルキル、 C_{1-6} - アルキルチオ - C_{1-8} - アルキル、 C_{1-6} - ハロアルコキシ - C_{1-8} - アルキル、 C_{2-8} - シアノアルキル、 C_{1-8} - ニトロアルキル、 C_{2-8} - カルボキシアルキル、 C_{2-8} - アルコキシカルボニル - C_{1-8} - アルキル、 C_{1-6} - アルキルスルホニル - C_{1-8} - アルキル、ジ(C_{1-6} - アルキル) - ホスホノ - C_{1-8} - アルキル、 C_{2-8} - シクロアルキル、 C_{1-8} - アルコキシまたは置換基として、ハロゲン、ヒドロキシ、 C_{1-6} - アルキル、 C_{1-6} - ハロアルキル、 C_{1-6} - アルコキシ、 C_{1-6} -

アルキルチオ、 C_{1-6} - ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシおよび(または) C_{2-8} - アルコキシカルボニルを有していてもよいフェニルまたはフェニル - C_{1-6} - アルキル(この場合により置換されていてもよいフェニルは縮合した、飽和炭素環状の5員〜7員環あるいは1個または2個の酸素原子を含有する縮合した、飽和複素環式の5員〜7員環を有することができる)を表わし、ただし R^2 および R^3 は両方が C_{1-8} - アルコキシを表わすことはできない、あるいは

R^2 および R^3 はこれらが縮合している窒素原子と一緒になつて、4員〜7員の複素環式環を表わし、この複素環式環は置換基として1個または2個以上の C_{1-6} - アルキルを有していてもよく、そしてその環中に、窒素原子に加えて、酸素原子、イオウ原子および(または)第二の窒素原子を有することができる、

R^4 はハロゲンまたはシアノを表わし、

R^5 は水素またはハロゲンを表わし、

R^6 は水素、ハロゲンまたは C_{1-6} - アルキルを表わし、

R^7 は C_{1-6} - アルキルを表わすか、または R^1 が C_{1-6} - ハロアルキルとは異なる場合に、また C_{1-6} - ハロアルキルを表わし、あるいは

R^6 および R^7 は一緒になつて、トリ-またはテトラメチレンを表わす]で示される化合物および式Iに

いて R^1 が C_{1-6} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルケニルを被わり、 R^6 が水素、ハロゲンまたは C_{1-6} -アルキルを被わり、そして R^7 が C_{1-6} -ハロアルキルを被りす化合物の相当するエノールエーテル化合物ならびに R^1 および(または) R^2 が水素を被りす式1で示される化合物あるいはエノールエーテル化合物の塩。

2. R^1 が C_{1-6} -アルキルまたは C_{1-6} -フルオロアルキルを被りす、請求項1に記載の化合物。

3. R^2 が水素または C_{1-6} -アルキルを被りし、そして R^3 が C_{1-6} -アルキル、 C_{2-6} -アルケニル、 C_{3-6} -アルケニル、 C_{2-6} -シアノアルキルあるいは C_{3-6} -シクロアルキルを被りす、請求項1または2に記載の化合物。

4. R^3 が水素または C_{1-6} -アルキルを被りし、そして R^4 がベンジルを被りす、請求項1または2に記載の化合物。

5. R^4 が塩基または基を被りし、そして R^5 が水素または基を被りす、請求項1~4のいずれか一項に記載の化合物。

6. R^5 が水素、フッ素またはメチルを被りし、そして R^7 が C_{1-6} -ハロアルキルを被りす、請求項1~5のいずれか一項に記載の化合物。

7. R^6 が水素、フッ素またはメチルを被りし、そして R^7 が C_{1-6} -アルキルを被りす、請求項1~5の

いずれか一項に記載の化合物。

8. N-エテル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-プロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-イソプロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-ブチル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(sec-ブチル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(2-メチル-2-プロピニル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-プロパルギル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1,1-ジメチル-2-プロピニル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-シアノ-1-メチルエチル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-シアノ-1,2-ジメチルプロピル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-シクロプロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-ジクロヘキシル-2-クロロ-5-[3,6-

ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-ペンジル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-フェニルエチル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N,N-ジエテル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-シアノ-1-メチルエチル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキソ-3-メチル-4-ペンタフルオロエチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオ

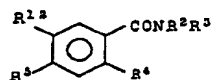
ロベンズアミドおよび

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキサ-1(2H)-ピリミジニル]-ベンズアミド

から選ばれる、請求項1に記載の化合物。

9. N-アリル-2-クロロ-5-[3-ジフルオロメチル-3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-4-メチル-1-(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドである、請求項1に記載の化合物。

10. 一般式



XV

(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して、水素、C₁-₆-アルキル、C₂-₆-アルケニル、C₃-₆-アルキニル、C₁-₆-ハロアルキル、C₁-₆-ヒドロキシアルキル、C₁-₆-アルコキシ-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-アルキルチオ-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-ハロアルコキシ-C₁-₆-アルキル、C₂-₆-シアノアルキル、C₁-₆-ニトロアルキル、C₂-₆-カルボキシアルキル、C₂-₆-アルコキシカルボニル-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-アルキルスルホニル-C₁-₆-アルキル、ジ(C₁-₆-アルキル)-ホスホノ-C₁-₆-アルキル、C₂-₆-シクロアルキル、C₁-₆-アルコキシあるいは置換基としてハロゲン、ヒドロキシ、C₁-₆-アルキ

ル、C₁-₆-ハロアルキル、C₁-₆-アルコキシ、C₁-₆-アルキルチオ、C₁-₆-ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシおよび(または)C₂-₆-アルコキシカルボニルを有していてもよいフェニルまたはフェニル-C₁-₆-アルキル(この置換基を有していてもよいフェニルは結合した、飽和炭素環状の5員〜7員環あるいは1個または2個の窒素原子を含有する結合した、飽和複素環状の5員〜7員環を有することができる)を要し、ただしR²およびR³は両方がC₁-₆-アルコキシを要することはできない、あるいは

R²およびR³はこれらが結合している窒素原子と一緒になつて、4員〜7員の複素環式環を要し、この複素環式環は置換基として1個または2個以上のC₁-₆-アルキルを有することができ、そしてその環中に窒素原子に加えて、酸素原子、イオウ原子および(または)第二の窒素原子を有することができ、

R¹はハロゲンまたはシアノを要し、

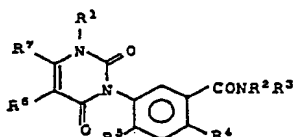
R²は水素またはハロゲンを要し、そして

R¹はニトロ、アミノ、イソシアナト、(C₁-₆-アルコキシ)-カルボニルアミノまたはクレイドを要す

ただし、R¹がニトロまたはアミノを要する場合に、R²はフッ素だけを要す]

で示される化合物。

11. 有効量の、一般式



I

(式中、R¹は水素、C₁-₆-アルキル、C₁-₆-ハロアルキル、C₃またはC₄-アルケニルあるいはC₃またはC₄-アルキニルを要し、

R²およびR³はそれぞれ独立して、水素、C₁-₆-アルキル、C₂-₆-アルケニル、C₃-₆-アルキニル、C₁-₆-ハロアルキル、C₁-₆-ヒドロキシアルキル、C₁-₆-アルコキシ-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-アルキルチオ-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-ハロアルコキシ-C₁-₆-アルキル、C₂-₆-シアノアルキル、C₁-₆-ニトロアルキル、C₂-₆-カルボキシアルキル、C₂-₆-アルコキシカルボニル-C₁-₆-アルキル、C₁-₆-アルキルスルホニル-C₁-₆-アルキル、ジ(C₁-₆-アルキル)-ホスホノ-C₁-₆-アルキル、C₂-₆-シクロアルキル、C₁-₆-アルコキシ、あるいは置換基としてハロゲン、ヒドロキシ、C₁-₆-アルキル、C₁-₆-ハロアルキル、C₁-₆-アルコキシ、C₁-₆-アルキルチオ、C₁-₆-ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシおよび(または)C₂-₆-ア

ルコキシカルボニルを有していてもよいフェニルまたはフェニル-C₁-₆-アルキル(この置換基を有していてもよいフェニルは結合した、飽和炭素環状の5員〜7員環あるいは1個または2個の窒素原子を含有する結合した、飽和複素環状の5員〜7員環を有することができる)を要し、ただし、R²およびR³は両方ともにC₁-₆-アルコキシを要することはできない、あるいは

R²およびR³はこれらが結合している窒素原子と一緒になつて、4員〜7員の複素環式環を要し、この複素環式環は置換基として1個または2個以上のC₁-₆-アルキルを有することができ、そしてその環中に、窒素原子に加えて、酸素原子、イオウ原子および(または)第二の窒素原子を有することができ、

R¹はハロゲンまたはシアノを要し、

R²は水素またはハロゲンを要し、

R³は水素、ハロゲンまたはC₁-₆-アルキルを要し、

R²はC₁-₆-アルキルを要し、あるいはR¹がC₁-₆-ハロアルキルとは異なる場合にはまた、C₁-₆-ハロアルキルを要し、あるいは

R²およびR³は一緒になつて、トリ-またはテトラメチレンを要す]

で示される化合物あるいはR¹がC₁-₆-アルキル、C₃またはC₄-アルケニルあるいはC₃またはC₄-ア

ルヤニルを脱わし、 R^6 が水素、ハロゲンまたは C_{1-4} -アルキルを脱わし、そして R^7 が C_{1-4} -ハロアルキルを脱わすこれらの化合物のエノールエーテル、あるいは R^1 および(または) R^2 が水素を脱わすこれらの化合物またはこれらのエノールエーテル化合物の塩のうちの少なくとも一種および殺剤助剤を含有することを特徴とする雑草防除組成物。

12. 有効成分、

N-エテル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-プロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-イソプロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-ブチル-2-クロロ-5-[3,4-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(sec.ブチル)-2-クロロ-5-[3,4

キソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-シクロプロピル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-シクロヘキシル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-ベンジル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-フェニルエテル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N,N-ジエテル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキサ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(2-メチル-2-プロピニル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-プロパルギル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1,1-ジメチル-2-プロピニル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-シアノ-1-メチルエテル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-(1-シアノ-1,2-ジメチルプロピル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオ

N-(1-シアノ-1-メチルエテル)-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキサ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-3-メチル-4-ペンタフルオロエチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド

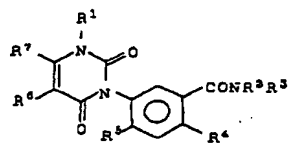
および

N-アリル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-3,4-ジメチル-2,6-ジオキサ-1(2H)-ピリミジニル]-ベンズアミド

の中から選ばれた化合物の少なくとも一種、および殺剤助剤を含有することを特徴とする、請求項11に記載の雑草防除組成物。

13. 有効成分のN-アリル-2-クロロ-5-[3-ジフルオロメチル-3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-4-メチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドおよび殺剤助剤を含有することを特徴とする、請求項11に記載の雑草防除組成物。

14. 一般式

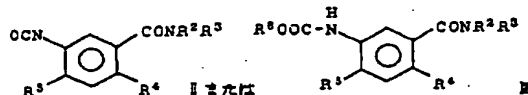


〔式中、 R^1 は水素、 C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルキル、 C_3 または C_6 -アルケニルあるいは C_3 または C_6 -アルキニルを被わし、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-6} -アルキル、 C_{3-6} -アルケニル、 C_{3-6} -アルキニル、 C_{1-6} -ハロアルキル、 C_{1-6} -ヒドロキシアルキル、 C_{1-6} -アルコキシ- C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -アルキルチオ- C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルコキシ- C_{1-6} -アルキル、 C_{2-6} -シアノアルキル、 C_{1-6} -ニトロアルキル、 C_{2-6} -カルボキシアルキル、 C_{2-6} -アルコキシカルボニル- C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -アルキルスルホニル- C_{1-6} -アルキル、ジ(C_{1-6} -アルキル)-ホスホノ- C_{1-6} -アルキル、 C_{3-6} -シクロアルキル、 C_{1-6} -アルコキシ、あるいは置換基としてハロゲン、ヒドロキシ、 C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルキル、 C_{1-6} -アルコキシ、 C_{1-6} -アルキルチオ、 C_{1-6} -ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシおよび(または) C_{3-6} -アルコキシカルボニルを有していてもよいフェニルまたは

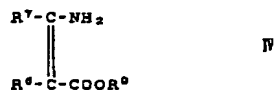
または C_{1-6} -アルキルを被わし、そして R^7 が C_{1-6} -ハロアルキルを被わす化合物の相当するエノールエーテル化合物、ならびに式Iにおいて、 R^1 および(または) R^2 が水素を被わす相当する化合物またはエノールエーテル化合物の塩の製造方法であつて、

a) 式Iにおいて、 R^1 が水素を被わす相当する化合物を製造するために、一般式



〔式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有し、そして R^6 は低級アルキルを被わす〕

で示される化合物を一般式



〔式中、 R^6 および R^7 は前記の意味を有し、そして R^8 は低級アルキルを被わす〕

で示される化合物の脱プロトン形態と反応させる、

b) 式Iにおいて、 R^1 が水素を被わす相当する化合物を製造するために、一般式

はフェニル- C_{1-6} -アルキル(この置換基を有していてもよいフェニルは縮合した、飽和炭素環状の5員~7員環あるいは1個または2個の炭素原子を含有する、縮合した、飽和炭素環状の5員~7員環を有することができる)を被わし、ただし、 R^2 および R^3 は両方が、 C_{1-6} -アルコキシを被わすこととはできない、あるいは

R^2 および R^3 はこれらが縮合している炭素原子と一緒になつて、4員~7員の炭素環状環を被わし、この炭素環状環は置換基として、1個または2個以上の C_{1-6} -アルキルを有することができ、そしてその環中に、炭素原子に加えて、酸素原子、イオウ原子および(または)第二の炭素原子を含有することができ、

R^4 はハロゲンまたはシアノを被わし、

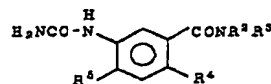
R^5 は水素またはハロゲンを被わし、

R^6 は水素、ハロゲンまたは C_{1-6} -アルキルを被わし、

R^7 は C_{1-6} -アルキルを被わし、あるいは R^1 が C_{1-6} -ハロアルキルとは異なる場合に、また C_{1-6} -ハロアルキルを被わし、あるいは

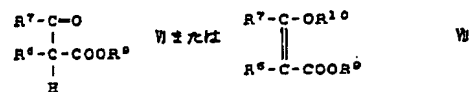
R^8 および R^9 は一緒になつて、トリ-またはテトラメチレンを被わす]

で示される化合物および式Iにおいて、 R^1 が C_{1-6} -アルキル、 C_3 または C_6 -アルケニルあるいは C_3 または C_6 -アルキニルを被わし、 R^6 が水素、ハロゲン



〔式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有する〕

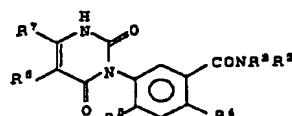
で示される化合物を一般式



〔式中、 R^6 、 R^7 および R^8 は前記の意味を有し、そして R^{10} は低級アルキルを被わす〕

で示される化合物と反応させる、

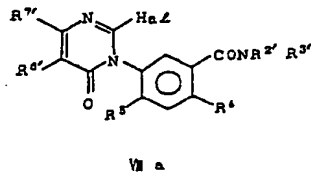
c) 式Iにおいて、 R^1 が C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルキル、 C_3 または C_6 -アルケニルあるいは C_3 または C_6 -アルキニルを被わす相当する化合物を製造するために、一般式



〔式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記の意味を有する〕

で示される化合物を、相応してアルキル化する、

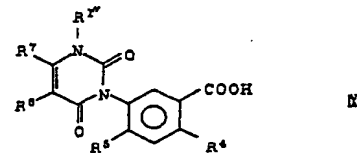
d) 式Iにおいて、 R^2 および R^3 がどちらも水素を要
 わさない相当する化合物のエノールエーテル化合物を
 製造するために、一般式



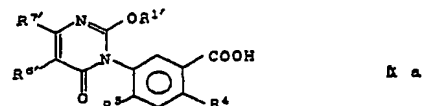
(式中、 R^4 および R^5 は前記の意味を有し、 $R^{2'}$ およ
 び $R^{3'}$ は前記の R^2 および R^3 の意味を有するが、水素
 である場合は除く、そして $R^{4'}$ は水素、ハロゲンまた
 は C_{1-4} -アルキルを要わし、 $R^{7'}$ は C_{1-4} -ハロアル
 キルを要わし、そして HaZ は塩素または臭素を要わす)
 で示される化合物を脱プロトン形のアルカノール、ア
 ルケノールまたはアルキノール $R^{1'}OH$ (式中、 $R^{1'}$ は
 C_{1-6} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるい
 は C_3 または C_4 -アルキニルを要わす) で処理する、
 あるいは

e) 式Iにおいて、 R^1 が C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -
 ハロアルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3
 または C_4 -アルキニルを要わす相当する化合物、
 あるいは式Iにおいて、 R^1 が C_{1-4} -アルキル、 C_3

または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アル
 キニルを要わし、 R^2 が水素、ハロゲンまたは C_{1-4} -
 アルキルを要わし、そして R^7 が C_{1-4} -ハロアルキル
 を要わす相当する化合物のエノールエーテル化合物を
 製造するために、一般式



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記の意味を有し
 して $R^{2'}$ は C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロアルキル、
 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -ア
 ルキニルを要わす)
 で示される安息香酸化合物またはそのエノールエーテ
 ル、すなわち式



(式中、 $R^{2'}$ 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記の意
 味を有する)
 で示されるエノールエーテル化合物(この場合に、上

記安息香酸化合物またはそのエノールエーテルは反応
 性誘導体の形で存在することができる)を一般式



(式中、 R^2 および R^3 は前記の意味を有する)

で示されるアミン化合物と反応させ、

所望により、このようにして得られた、式Iにおい
 て、 R^1 および(または) R^2 が水素を要わす相当する
 化合物、あるいはこのようにして得られた R^2 が水素
 を要わすエノールエーテル化合物を塩に置換すること
 を特徴とする製造方法。

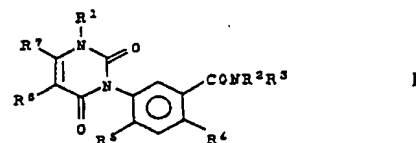
15. 雑草を防除する方法であつて、雑草に対して防
 除しようとする場所および(または)雑草を、有効量
 の請求項1~9のいずれか一項に記載の化合物あるい
 は請求項11~13のいずれか一項に記載の組成物で
 処理することを特徴とする方法。

16. 請求項1~9のいずれか一項に記載の化合物あ
 るいは請求項11~13のいずれか一項に記載の組成
 物の、雑草防除に対する使用。

明 細 書

複素環式化合物

本発明は下記一般式Iで示される複素環式化合物、
 すなわち3-アリールウラシル化合物および式Iにお
 いて、 R^2 が C_{1-4} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケ
 ニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルを要わし、 R^6
 が水素、ハロゲンまたは C_{1-4} -アルキルを要わし、
 そして R^7 が C_{1-4} -ハロアルキルを要わす化合物の相
 当するエノールエーテル化合物、ならびに R^1 およ
 び(または) R^2 が水素を要わす式Iで示される化合物
 あるいはエノールエーテル化合物の塩に関する：



(式中、 R^1 は水素、 C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロ
 アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルまたは C_3 また
 は C_4 -アルキニルを要わし、

R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素、 C_{1-8} ア
 ルキル、 C_{1-8} -アルケニル、 C_{3-8} -アルキニル、
 C_{1-8} -ハロアルキル、 C_{1-8} -ヒドロキシアルキル、
 C_{1-8} アルコキシ- C_{1-8} -アルキル、 C_{1-8} -アルキ

ルチオ- C_{1-8} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルコキシ- C_{1-8} -アルキル、 C_{2-8} -シアノアルキル、 C_{2-8} -ニトロアルキル、 C_{2-8} -カルボキシアルキル、 C_{2-8} -アルコキシカルボニル- C_{1-8} -アルキル、 C_{1-6} -アルキルスルホニル- C_{1-8} -アルキル、ジ(C_{1-6} -アルキル)-ホスホノ- C_{1-8} -アルキル、 C_{3-8} -シクロアルキル、 C_{1-8} -アルコキシあるいは置換基としてハロゲン、ヒドロキシ、 C_{1-6} -アルキル、 C_{1-6} -ハロアルキル、 C_{1-6} -アルコキシ、 C_{1-6} -アルキルチオ、 C_{1-6} -ハロアルコキシ、シアノ、ニトロ、カルボキシおよび(または) C_{2-8} -アルコキシカルボニルを有していてもよいフェニルまたはフェニル- C_{1-6} -アルキル(この置換されていてもよいフェニルは縮合した、飽和炭素環状の5員~7員環あるいは酸素原子1個または2個を有する縮合した、飽和複素環状の5員~7員環を有することができる)を表わし、ただし、 R^2 および R^3 は両方ともに C_{1-8} -アルコキシを表わすことはできない、あるいは

R^2 および R^3 はこれらが縮合している酸素原子と一緒になつて、4員~7員の複素環式環を表わし、この複素環は置換基として1個または2個以上の C_{1-8} -アルキルを有していてもよく、そしてその環中に酸素原子に加えて、酸素原子、イオウ原子および(または)第二の酸素原子を有することができる、

R^4 はハロゲンまたはシアノを表わし、

することを包含する。

前記式Iにおいて、「ハロゲン」はフッ素、塩素、臭素およびヨウ素を包含する。アルキル、アルケニルおよびアルキニル基は直鎖状または分枝鎖状であることができ、このことはまた、アルキル部分あるいはハロアルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、アルキルチオアルキル、ハロアルコキシアルキル、シアノアルキル、ニトロアルキル、カルボキシアルキル、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルアルキル、ジアルキルホスホノアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシおよびフェニルアルキル基のアルキル部分にもあてはまる。ハロアルキルまたはハロアルコキシ基は1個または2個以上(同一または異なる)のハロゲン原子を有することができる。同様に、置換されているフェニルまたはフェニルアルキル基は同一または異なることができる前記置換基の1個または2個以上を有することができる。下記の「低級アルキル」の用語は、特に C_{1-6} -アルキルであると理解する。

R^2 および R^3 が表わすことのできる二環状基の例には1, 3-ベンゾジオキサソール-5-イルおよび1, 3-ベンゾジオキサソ-6-イルがある。

NR^2R^3 が形成することのできる4員~7員のヘテロ環状基の例には、ピロリジノ、ピペリジノ、ヘキサヒドロアゼピノ、モルホリノ、テオモルホリノ、ピペラジノおよび4-メチルピペラジノがある。

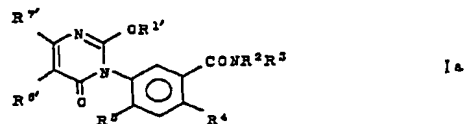
R^5 は水素またはハロゲンを表わし、

R^6 は水素、ハロゲンまたは C_{1-6} -アルキルを表わし、

R^7 は C_{1-6} -アルキルを表わすか、または R^1 が C_{1-6} -ハロアルキルとは異なる場合に、また C_{1-6} -ハロアルキルを表わし、あるいは

R^6 および R^7 は一緒になつて、トリ-またはテトラメチレンを表わす]。

従つて、上記エノールエーテル化合物は次式で示される化合物である：



[式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有し、そして R^1 は C_{1-6} -アルキル、 C_3 または C_6 -アルケニルあるいは C_3 または C_6 -アルキニルを表わし、 R^6 は水素、ハロゲンまたは C_{1-6} -アルキルを表わし、そして R^7 は C_{1-6} -ハロアルキルを表わす]。これらの化合物の塩は式Iにおいて R^2 が水素を表わす相当するエノールエーテル化合物の塩である。

本発明による化合物は除草活性を有し、雑草防除組成物の活性成分として通している。従つて、本発明はまた、活性成分として本発明による化合物を含有する雑草防除組成物、これらの化合物の製造方法ならびにこれらの化合物または組成物の雑草防除に対して使用

式Iで示される化合物およびそれらのエノールエーテル化合物の塩は特に、アルカリ金属塩、たとえばナトリウム塩およびカリウム塩；アルカリ土類金属塩、たとえばカルシウム塩およびマグネシウム塩；アンモニウム塩、すなわち非置換アンモニウム塩および一置換または多置換アンモニウム塩、たとえばトリエチルアンモニウム塩およびメチルアンモニウム塩、ならびに他の有機塩基による、たとえばピリジンによる塩基である。

式Iで示される化合物およびそれらのエノールエーテル化合物中に少なくとも1個の不斉炭素原子が存在するということは、これらの化合物が光学異性体で存在できることを意味する。幾何異性体もまた、脂肪族性C=C二重結合が存在する場合に、存在できる。さらにまた、式Iにおいて、 R^1 が水素を表わす相当する化合物において、クト-エノール互変異性[$-NH-CO-NH-C(=O)-$]の存在も除外されるべきではない。式Iはこれらの可能な異性体の全部およびその混合物を包含するものとする。

R^1 がアルケニルまたはアルキニルである場合に、この基は好ましくはアリルまたはプロパルギルである。一般に、存在できるハロゲン原子は好ましくはフッ素、塩素または臭素である。存在できるハロアルキル基は好ましくはジフルオロメチル、トリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルである。

式Iで示される化合物の特定の一部は式Iにおいて、 R^1 が水素、 C_{1-4} -アルキルまたは C_{1-4} -ハロアルキルを表わし、 R^2 が水素または C_{1-8} -アルキルを表わし、 R^3 が水素、 C_{1-8} -アルキル、 C_{2-8} -アルケニル、 C_{3-8} -アルキニル、 C_{1-8} -ハロアルキル、 C_{1-8} -ヒドロキシアルキル、 C_{2-8} -シアノアルキル、 C_{2-8} -アルコキシカルボニル- C_{1-8} -アルキル、 C_{3-8} -シクロアルキル、 C_{1-8} -アルコキシ、置換基としてハロゲン、 C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロアルキル、 C_{1-4} -ハロアルコキシおよび(または) C_{2-8} -アルコキシカルボニルを有していてもよいフェニル(この場合により置換されていてもよいフェニルは2個の炭素原子を含有する、融合した飽和複素環式の5員または6員の環を有することができる)、あるいは置換基としてニトロを有していてもよいフェニル- C_{1-4} -アルキルを表わし、 R^4 がハロゲンを表わし、そして R^5 がハロゲンまたは C_{1-4} -アルキルを表わす相当する化合物およびこれらの化合物のエノールエーテルを包含する。

相互に独立して、 R^1 は好ましくは C_{1-4} -アルキル、特にメチル、あるいは C_{1-4} -フルオロアルキル、特にジフルオロメチルを表わす； R^2 は好ましくは水素または C_{1-8} -アルキルを表わす； R^3 は好ましくは C_{1-8} -アルキル、 C_{2-8} -アルケニル、 C_{3-8} -アルキニル、 C_{2-8} -シアノアルキル、 C_{2-8} -シクロアル

6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-ペンタフルオロエチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、 N -アリル-2-クロロ-5-[3, 6-ジフルオロメチル-3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-メチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドおよび N -アリル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-3, 4-ジメチル-2, 6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドである。

本発明によるさらに別の代表的化合物は2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸のメチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、シアノメチルおよびシクロプロピルアミドおよび2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-3, 4-ジメチル-2, 6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸の、2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-3-ジフルオロメチル-2, 6-ジオキソ-4-メチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸の、および2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-ペンタフルオロエチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸の、および2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリ

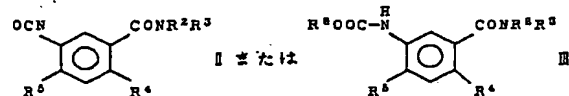
キルまたはベンジルを表わす； R^4 は好ましくはハロゲン、特に塩素または臭素を表わす； R^5 は好ましくは水素またはフッ素を表わす； R^6 は好ましくは水素、フッ素またはメチルを表わす；そして R^7 は好ましくは C_{1-4} -アルキル、特にメチル、あるいは C_{1-4} -ハロアルキル、特にトリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルを表わす。

本発明による特に好ましい化合物はそれぞれ、2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸のエチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、アリル、2-メチル-2-プロペニル、プロパルギル、1, 1-ジメチル-2-プロピニル、1-シアノ-1'-メチルエチル、1-シアノ-1, 2-ジメチルプロピル、シクロプロピル、シクロヘキシル、ベンジルおよび1-フェニルエチルアミド、 H , N -ジエチル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド、2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-3, 4-ジメチル-2, 6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸のアリルおよび1-シアノ-1-メチルエチルアミド、 N -アリル-2-クロロ-5-[3,

フルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-安息香酸のエチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、2-メチル-2-プロペニル、プロパルギル、1, 1-ジメチル-2-プロピニル、シアノメチル、1-シアノ-1-メチルエチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびベンジルアミドである。

式Iで示される化合物およびそれらのエノールエーテル化合物ならびに塩の本発明による製造方法は、

a) 式Iにおいて、 R^1 が水素を表わす相当する化合物を製造するために、一般式



(式中 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有し、そして R^6 は低級アルキル、好ましくは C_{1-4} -アルキルを表わす)

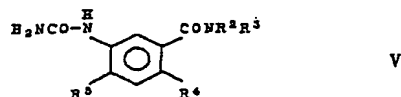
で示される化合物を脱プロトン化された形の一般式



(式中、 R^6 および R^7 は前記の意味を有し、そして R^8 は低級アルキル、好ましくは C_{1-4} -アルキルである)

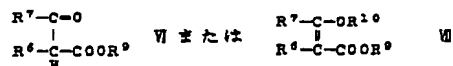
で示される化合物と反応させる。

b) 式 I において、 R^1 が水素を被わす相当する化合物を製造するために、一般式



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有する)

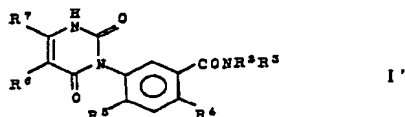
で示される化合物を一般式



(式中、 R^6 、 R^7 および R^9 は前記の意味を有し、そして R^{10} は低級アルキル、好ましくは C_{1-4} -アルキルである)

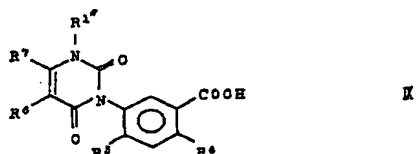
で示される化合物と反応させる。

c) 式 I において、 R^1 が C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロアルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルを被わす相当する化合物を製造するために、一般式



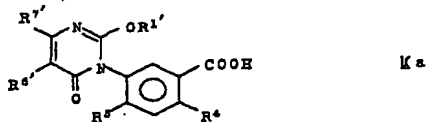
(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記の

ルを被わし、そして R^7 は C_{1-4} -ハロアルキルを被わす相当する化合物のエノールエーテルを製造するために、一般式



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記の意味を有し、そして $R^{1'}$ は C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロアルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルを被わす)

で示される安息香酸あるいはその各エノールエーテル、すなわち式



(式中、 $R^{1'}$ 、 R^6 、 R^7 および $R^{1'}$ は前記の意味を有する)

で示されるエノールエーテル化合物(この安息香酸またはそのエノールエーテルは反応性誘導体の形であることができる)を一般式

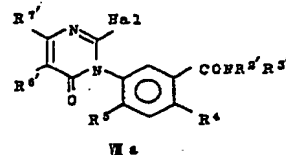


(式中、 R^2 および R^3 は前記の意味を有する)

意味を有する)

で示される化合物を相応してアルキル化する、

d) 式 I において、 R^2 または R^3 がどちらも水素を被わさない相当する化合物のエノールエーテルを製造するために、一般式



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および $R^{7'}$ は前記の意味を有し、 $R^{2'}$ および $R^{3'}$ は R^2 および R^3 について前記した意味を有するが、水素を被わす場合は除く、そして Hal は塩素または臭素を被わす)

で示される化合物を脱プロトン化された形のアルカノール、アルケノールまたはアルキノール $\text{R}^{1'}\text{OH}$ (式中 $\text{R}^{1'}$ は C_{1-4} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルである) で処理する、あるいは

e) 式 I において、 R^1 が C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -ハロアルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルを被わす相当する化合物および式 I において、 R^1 が C_{1-4} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニルを被わし、 R^6 は水素、ハロゲンまたは C_{1-4} -アルキ

で示されるアミンと反応させ、

次いで所望により、このようにして得られた、式 I において R^2 および (または) R^3 が水素を被わす相当する化合物あるいはこのようにして得られた、 R^2 が水素を被わすエノールエーテルを塩に変換することを特徴とする方法である。

方法 a) において、脱プロトン化された形の式 IV で示される化合物はこの化合物 IV をアルカリ金属またはアルカリ土類金属アルコレート、たとえばナトリウムエタノレート、カリウムイソプロピレート、カリウムイソブテレートまたはカリウム α -ブテレート、あるいはアルカリ金属水素化物、たとえば水素化ナトリウムのような塩で、あるいはアルカリ金属アミド、たとえばリチウムアミドまたはソーダアミンで、アルカリ金属、たとえばリチウムまたはナトリウムで、あるいは有機金属化合物、たとえばメチルリチウムまたはブチルリチウムのようなアルキルリチウムで処理することによって得られる生成物である。この処理は通常には、芳香族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエンまたはキシレン; へテロ環状溶媒、たとえば N-メチルピロリドン、ピリジンまたはキノリン; ジメチルホルムアミド; あるいはジメチルスルホキシドなどの不活性有機溶剤中で行なう。式 II で示される α -イソシアナトベンズアミドあるいは式 III で示される α -アルコキシカルボニルアミノベンズアミドを次いで、

好ましくは脱プロトン化を行つた溶媒と同一溶媒中で、一般に約 -100°C ～ 200°C の範囲の反応温度、好ましくは -70°C ～ 20°C で(化合物Ⅰ)あるいは約 50°C ～ 200°C の範囲の反応温度、好ましくは 100°C ～ 160°C (化合物Ⅲ)で、このようにして生成された脱プロトン形の化合物Ⅳと反応させる。

方法b)に従う反応は通常には、実質的に無水の稀釈剤中で、および酸触媒の存在の下で、高められた温度で行なう。特に適当な稀釈剤は水と共沸物を生成する有機溶剤、たとえばシクロヘキサンのような環状炭化水素；ベンゼン、トルエンおよびキシレンのような芳香族；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素；および1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランおよびジオキサンのような脂肪族または環状エーテルである。酸触媒としては、特に硫酸および塩酸などの強酸； α -トルエンスルホン酸のような有機酸；オルトリン酸およびポリリン酸などのリン含有酸；およびAmberlyst 15 (Fluka)のような酸性カチオン交換体が考慮される。この反応は一般に、約 50°C ～ 130°C の温度範囲、好ましくは反応混合物の沸点温度で行なう。これらの反応条件の下で、反応中に生成される水の望ましい迅速な除去が達成される。

方法c)において、「アルキル化」の用語はウラシル核の N^1 -原子の水素原子を C_{1-4} -アルキル、 C_{1-4} -

またはアルキノール R^1OH の脱プロトン型化合物は通常には、ヒドロキシ化合物 R^1OH を有機塩基、特にトリエチルアミンまたはピリジンのような有機三級アミンの存在の下で使用するか、あるいは相当する金属アルコレート、アルケノレートまたはアルキノレート $\text{R}^1\text{O}^-\text{M}^+$ (式中 M^+ はアルカリ金属イオン、たとえばナトリウムまたはカリウム、あるいはアルカリ土類金属イオン、たとえばカルシウムまたはマグネシウムのようない価の金属イオンを表わす)を使用して得られる。ナトリウムイオンは好適金属イオンである。反応は通常には、稀釈剤として過剰の相当するヒドロキシ化合物 R^1OH 中で、 0°C ～ 50°C の温度、好ましくは室温で行なう。

方法d)は安息香酸化合物ⅡまたはエノールエーテルⅢa、あるいはこの酸またはエノールエーテルの反応性誘導体のアミド化である。このアミド化はそれ自体既知の方法により行なうことができる。すなわち、一例として、安息香酸Ⅱの、またはエノールエーテルⅢaの酸ハライド、特に酸クロライドを脂肪族または環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランまたはジオキサン；塩化脂肪族炭化水素、たとえば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンまたはクロロホルム、あるいは脂肪族または芳香族炭化水素、たとえばローヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの不活性

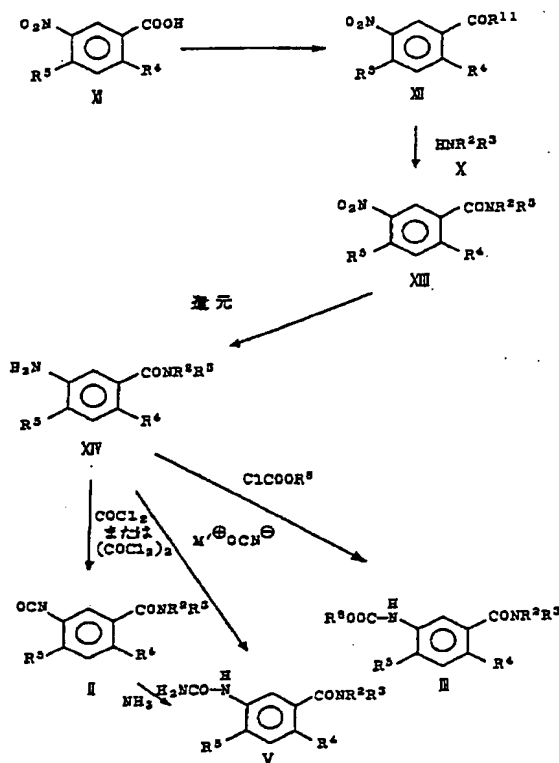
-ヘロアルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルキニル基で置換することを意味する。アルキル化剤としては、 C_{1-4} -アルキル、 C_3 または C_4 -アルケニルあるいは C_3 または C_4 -アルケニルハライド、特にクロライド、ブロマイドまたはヨウダイド、あるいは $\text{N}-\text{C}_{1-4}$ -アルキル置換の場合に、ジ(C_{1-4} -アルキル)硫酸エステルが適当に使用される。アルキル化は通常には、場合により水と混合した、不活性有機溶媒中で、および塩基の存在の下で行なう。適当な有機溶媒は低級アルコール、たとえばメタノールおよびエタノールなどのプロトン性溶媒；脂肪族または環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランおよびジオキサンおよび低級脂肪族ケトン、たとえばアセトンおよび2-ブタノンなどの非プロトン性溶媒；あるいはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびアセトニトリルなどの極性溶媒であり、そして適当な塩基は金属水素化物、たとえば水素化ナトリウム；アルカリ金属アルコレート、たとえばナトリウムエタノレート；あるいはアルカリ金属の炭酸塩および重炭酸塩、たとえば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウムである。反応温度は通常には、 0°C と反応混合物の沸点温度との間にある。

方法4)で使用されるアルカノール、アルケノール

有機稀釈剤中で、 -20°C と反応混合物の沸点温度で行なう。反応は三級アミン、たとえばトリエチルアミン、ピリジンまたはキノリン；アルカリ金属炭酸塩、たとえば炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウム；あるいは過剰のアミン化合物Ⅴのような塩基を添加して、または過剰することなく行なうことができる。

基本的反応条件の下で行なわれる前記種々の方法により直接に生成されなかつた場合に、 R^1 および(または) R^2 が水素を表わす、本発明による化合物Ⅰおよびエノールエーテルの所望の塩はこれらの化合物からそれ自体既知の方法で、たとえば化合物Ⅰまたはエノールエーテルを無塩または有機の塩基の溶液に溶解することによつて製造することができる。塩形成は一般に、室温で短時間内に行なう。一態様では、ウラシル誘導体Ⅰを水酸化ナトリウム水溶液中に室温で溶解することによりナトリウム塩を製造する、この場合に、ウラシル誘導体および水酸化ナトリウムは等量で使用する。固形塩は次いで適当な不活性溶剤で沈殿させることにより、あるいは溶液の蒸発により分離することができる。もう一つの態様では、ウラシル誘導体のアルカリ金属塩の水溶液を、アルカリ金属イオン以外の金属イオンを有する塩の水溶液中に導入する。この場合には、ウラシル誘導体の第二の金属塩が得られる。この態様は一般に、水に不溶性のウラシル金属塩の製造に用いる。

反応経路図 1



生成する式Ⅰで示される化合物、エノールエーテルおよび塩はそれ自体既知の方法により単離し、精製することができる。

純粋な異性体を単離するための計画的合成が行なわれなかつた場合には、生成物は2種または3種以上の異性体の混合物として生成することができる。異性体はそれ自体既知の方法により分離することができる。所望により、たとえば相当する光学活性原料物質からの合成により、純粋な光学活性異性体を製造することもできる。

新規化合物である式Ⅰ、式Ⅱおよび式Ⅴで示される原料物質はそれ自体既知の方法で、たとえば下記反応経路図1に従い生成することができる。この反応経路図1において、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は前記の意味を有し、そして R^{12} はハロゲン、たとえば塩素、イミダゾリル、トリアゾリルまたはアシルオキシ、たとえばアセトキシを表わし、そして M^+ はアルカリ金属イオン、特にナトリウムイオンを表わす。

式Ⅱで示される安息香酸化合物の式Ⅱで示されるその反応性誘導体への変換はそれ自体既知の方法で行なう。従つて、たとえば、安息香酸化合物の酸ハライド(式Ⅱにおいて、 R^{12} はハロゲン、たとえば塩素を表わす)を生成するには安息香酸化合物を、たとえば塩化チオニルまたは五塩化リンなどのハロゲン化剤で、場合により、たとえばベンゼンまたは四塩化炭素のようなハロゲン化されていてもよい、特に塩素化されていてもよい炭化水素などの不活性溶媒中で、 -20°C ~ 150°C の温度において処理する。式Ⅱで示される無水安息香酸化合物(R^{12} はアシルオキシ、たとえばアセトキシを表わす)は、たとえば安息香酸Ⅱあるいはそのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩、たとえばナトリウム塩またはカリウム塩を -20°C ~ 150°C の温度で、アシルクロライド、たとえばアセチルクロライドと反応させることにより生成することができる。

誘導体Ⅱは次いで、前記方法(1)と同様にして、アミンXによりベンズアミドⅢに変換する。この場合に、水がまた、稀釈剤として使用できる。

3-ニトロベンズアミドⅢの相当する3-アミノベンズアミドへの還元は、たとえば鉄、アモン、スズまたは塩化スズを使用して、あるいは接触水素添加により、行なう。一例として、低級アルカノール、たとえばメタノールまたはエタノール、低級アルカン酸、

たとえば酢酸、あるいは脂肪族または環状エーテル、たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサンのような有機溶媒中、水中あるいは水と有機溶媒との混合物中の3-ニトロベンズアミドⅢを金属、たとえば鉄、アモンまたはスズ、あるいは低い酸化状態の金属塩、たとえば塩化スズ(Ⅱ)で処理する。反応は通常には、塩酸、硫酸、オルトリン酸または酢酸のような酸の存在の下で行ない、この場合に、使用される3-ニトロベンズアミドⅢの量にもとづいて0.01~2.0モル当量の酸が一般に使用される。反応温度は通常には -20°C ~ 150°C である。別法として、3-ニトロベンズアミドⅢは低級アルカノール、たとえばメタノールまたはエタノール、あるいは低級アルカン酸、たとえば酢酸などの有機溶媒中で、 0°C ~ 100°C の温度において、100気圧までの高められた圧力の下で、および触媒として、遷移金属、たとえば白金またはパラジウムの存在で水素添加することができる。

このようにして生成された3-アミノベンズアミドⅣは次いで、選択に応じて、式Ⅰで示される3-イソシアナトベンズアミドに、式Ⅱで示される3-アルコキシカルボニルアミノベンズアミドに、あるいは式Ⅴで示される3-クレイドベンズアミドに変換することができる。

3-イソシアナトベンズアミドⅤを製造するためには、3-アミノベンズアミドⅣを、通常には酢酸エ

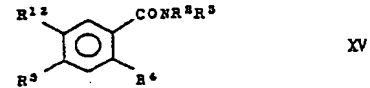
テル、トルエンまたはキシレンのような不活性希釈剤中で、0℃～150℃、好ましくは30℃～80℃の温度で、ホスゲンまたはジホスゲンと反応させる。

3-アミノベンズアミド XIV の3-アルコキシカルボニルアミノベンズアミド III への変換は適当には、脂肪族または環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン、塩素化脂肪族炭化水素、たとえば塩化メチレンまたはクロロホルムのような有機溶媒中、水中、あるいは有機溶媒と水との混合物中で、-20℃～100℃の温度において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、たとえば水酸化ナトリウムのような無機塩基あるいは有機塩基、たとえばトリエチルアミン、ピリジンまたはキノリンの存在の下で低級アルキルクロロホーマート、特にエチルエステルを用いて行なう。有機塩基を使用する場合に、これはまた溶媒としての役目を果たす。好適な条件下において、この反応は溶媒として三級アミン、たとえばピリジン中で、0℃～30℃の温度において行なう。

3-アミノベンズアミド XV は適当には水中で、0℃～50℃の温度において、無機酸、たとえば塩酸または硫酸、あるいは有機酸、たとえば酢酸の存在の下で、アルカリ金属シアナート $M^{\oplus}OCN^{\ominus}$ 、特にナトリウムシアナートと反応させ、3-クレイドベンズアミド V を得る。別様には、3-イソシアナトベンズアミド II は、

脂肪族または環状エーテル、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン、芳香族炭化水素、たとえばトルエンのような不活性有機溶媒、あるいは水中で、-20℃～50℃の温度において、アンモニアを使用して、3-クレイドベンズアミド V に変換することができる。

式 XII、式 XIV、式 I、式 III および式 V で示される或る群の原料化合物および中間体化合物、すなわち、下記の一般式で示される化合物は新規化合物であり、本発明のもう一つの目的を構成する：



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記の意味を有し、 R^{12} はニトロ、アミノ、イソシアナト、低級アルコキシカルボニル基 R^8OOCNH またはクレイドを表わし、そして R^6 は前記意味を有する、ただし R^{12} がニトロまたはアミノを表わす場合には、 R^6 はフッ素だけを表わすことができる)。

方法 c) で使用される式 I' で示される原料化合物は方法 a) または b) の生成物に相当する式 I で示される化合物のうちの部分群である。

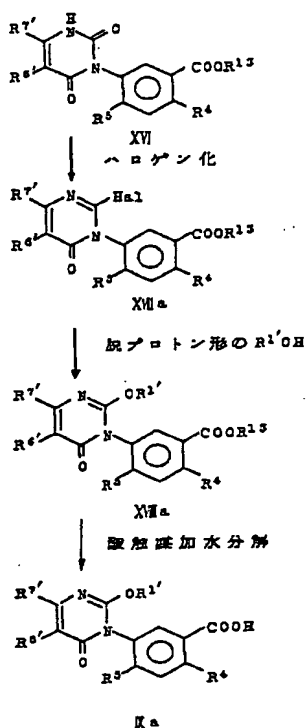
新規化合物である式 III a' で示される原料化合物は前記式 I' で示される 3-アリールウラシル化合物 (式中、 R^2 および R^3 は前記の意味を有するが、水素であ

る場合を除く) から、このような 3-ウラシル化合物を塩素化剤または臭素化剤で処理することによつて製造することができる。この目的には、ハロゲン化剤として、特に五塩化リンまたはオキシ塩化リン、あるいは五臭化リンまたはホスホリルプロマイドをそれぞれ使用する。所望により、五塩化リンとオキシ塩化リンとの混合物、あるいは五臭化リンとホスホリルプロマイドとの混合物を用い、この場合には、過剰量のオキシ塩化リンまたはホスホリルプロマイドを希釈剤として使用することができる。塩素化または臭素化は不活性希釈剤、特に脂肪族または芳香族炭化水素、たとえばローヘキサン、ベンゼン、トルエンまたはキシレン、ハロゲン化脂肪族炭化水素、たとえば塩化メチレン、クロロホルムまたは 1, 2-ジクロロエタン、あるいはハロゲン化芳香族炭化水素、たとえばクロロベンゼンのような非プロトン性有機溶媒の存在の下で、および特にオキシ塩化リンまたはホスホリルプロマイドの場合に、三級アミン、たとえばピリジンまたは N, N-ジメチルアニリンのような有機塩基を存在させて行なうことができる。反応温度は一般に、0℃と反応混合物の沸点温度との間、好ましくは 20℃～70℃である。

方法 e) に使用する式 II で示される原料化合物はその大部分がヨーロッパ特許第 195,346 号公報に記載されている。その製造が記載されていない原料化合

物 II は既知の原料化合物と同様にして生成させることができる。原料化合物としてまた使用することができる安息香酸化合物 II の反応性誘導体はこれらの安息香酸化合物からそれ自体既知の方法により生成することができる。他方、方法 a) で原料化合物として使用することができる一般式 II a' で示される化合物およびこれらの反応性誘導体は新規化合物である。このエノールエーテル化合物は、たとえば下記の反応経路図に従い製造することができる。この図において、 $R^{1'}$ 、 R^4 、 R^5 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ および Hal は前記の意味を有し、そして R^{12} は低級アルキル、好ましくは C_{2-6} -アルキルを表わす：

反応経路図 2



物と同様に製造することができる。

式 I で示される化合物、それらのエノールエーテル、ならびに化合物 I およびエノールエーテルの塩（これらの化合物を組合して以下に本発明による化合物と称する）は除草作用性を有し、雑草の防除に適しており、雑草には種々の穀物耕作におけるイネ科雑草（weed grasses）たとえばセタリア フアベリイ（*Setaria faberii*）、ジギタリス サングイナリス（*Digitalis sanguinalis*）、ポア アヌア（*Poa annua*）、ケノボジウム アルブム（*Chenopodium album*）、アマランサス レトロフレクサス（*Amaranthus retroflexus*）、アブチロン ラオフラステ（*Abutilon theophrasti*）、シナピス アルバ（*Sinapis alba*）およびダングラ ストラモニウム（*Datura stramonium*）が含まれる。さらにまた、これらの化合物は発芽前除草活性を有するばかりでなく、また発芽後除草活性を有する。

実用する場合に、所望の除草効果を達成するために、1ヘクタール当り 0.001～5 kg の本発明による化合物、好ましくは 1ヘクタール当り 10～300 g の本発明による化合物の濃度で充分である。1ヘクタール当り 15～200 g の本発明による化合物の濃度範囲は特に好ましい。

本発明による雑草防除組成物は、本発明による化合物の少なくとも一種の有効量および殺剤助剤を含有することを特徴とするものである。これらの組成物は適

式 XVII で示される 3-アリールウラシル化合物のハロゲン化は前記の式 I' で示される 3-アリールウラシル化合物のハロゲン化と同様に行ない、式 VIIa で示される原料化合物を生成することができ、次いで式 VIIa で示される化合物のヒドロキシ化合物 R^{1'}OH の脱プロトン形化合物による処理は方法 a) に従い行なうことができる。エノールエーテル XVIIIa の後続の加水分解は通常には酸触媒として硫酸の存在の下で、溶液として塩素化脂肪族炭化水素、好ましくは塩化メチレン中で、-30℃～30℃の温度において行なう。過剰の硫酸それ自体は追加の溶液を使用することなく、溶液として使用することができる。

原料化合物として使用することができるエノールエーテル Ia の反応性誘導体はエノールエーテル化合物からそれ自体既知の方法により製造することができる。

方法 a)、b)、c)、d) および e) において原料化合物または反応剤として必要な、式 IV、式 VI および式 VII で示される化合物、アルキル化剤、ヒドロキシ化合物 R^{1'}OH および式 X で示されるアミン化合物、ならびに反応経路図 1 に含まれる式 II で示される原料化合物はそれ自体既知であるか、あるいはそれ自体既知の方法により生成することができる。反応経路図 2 に含まれる式 XVII で示される原料化合物は大部分がヨーロッパ特許第 195,346 号公報に記載されている。製造が暗示されていない原料化合物 XVII は既知の原料化合

当には、下記の製剤助剤の少なくとも一種を含有する：固形担体物質；溶剤または分散媒質；界面活性剤（湿潤剤および乳化剤）；分散剤（界面活性作用を有しないもの）；および安定剤。これらのおよびその他の助剤を使用して、これらの化合物、すなわち除草活性を有する化合物は、ダスト、粉末、顆粒、溶液、エマルジョン、懸濁液、乳化性懸濁液、ペーストなどのような通常の製剤に変えることができる。

式 I で示される化合物およびそれらのエノールエーテルは一般に水に不溶性であり、他方、塩、特にアルカリ金属塩およびアンモニウム塩は一般に水溶性であり、それぞれ水不溶性化合物用に、または水溶性化合物用に有用な方法に従い製剤助剤を使用して製剤にすることができる。これらの組成物の製造はそれ自体既知の方法で、各活性物質を固形担体物質と混合することにより、必要に応じて、湿潤または乳化剤として界面活性剤および（または）分散剤を使用して、適当な溶剤または分散媒質に溶解または懸濁することにより、予め調製した乳化性懸濁液を溶剤または分散媒質で稀釈することによるなどして、行なうことができる。

固形担体物質としては、基本的に、チヨーク、ドロマイト、ライムストーン、アルミナおよびケイ酸およびその塩のような天然鉱物材料（たとえばケイソウ土、カオリン、ベントナイト、タルク、アタパルガイットおよびモントモリロナイト）；高分散性ケイ酸、酸化ア

ルミニウムおよびシリケートのような合成鉱物材料；セルロース、デンプン、尿素および合成樹脂のような有機物質；およびリン酸塩および硝酸塩のような肥料を考慮することができ、これらの担体物質は、たとえば粉末としてあるいは顆粒として存在させることができる。

溶剤または分散媒質としては、基本的に、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびアルキルナフタレンのような芳香族；クロロベンゼン、クロロエチレンおよび塩化メチレンのような塩素化脂肪族炭化水素；シクロヘキサノールおよびパラフィン、たとえば石油留分のような脂肪族炭化水素；ブタノールおよびグリコールのようなアルコール、ならびにそれらのエーテルおよびエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノンのようなケトン；およびジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびジメチルスルホキシドのような強極性の溶剤または分散媒質および水が考慮され、これらの溶剤は好ましくは少なくとも30°Cの引火点および少なくとも50°Cの沸点を有する。これらの溶剤または分散媒質の中で、またいわずの液化気体状分散媒または担体物質を考慮することができ、これらは室温で常圧の下で気体状の物質である。このような製品の例には、特にハロゲン化炭化水素、たとえばジクロロジフルオロメタンのようなエアゾル噴射剤がある。本発明による維

ロライドのようなカチオン性化合物であることができる。

分散剤（界面活性作用を有しないもの）としては、基本的に、リグニン、リグニンスルホン酸のナトリウム塩およびアンモニウム塩、無水マレイン酸-ジイソブチレン共重合体のナトリウム塩、ナフタレンとホルムアルデヒドとのスルホン化重合生成物のナトリウム塩およびアンモニウム塩、ならびにサルファイトライが考慮される。

増粘剤または沈降防止剤として特に適する分散剤としては、たとえばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、アルギナート、カゼイナートおよび血液アルブミンを使用することができる。

適当な安定剤の例には酸結合剤、たとえばエピクロロヒドリン、フェニルグリシジルエーテルおよび大豆エポキシド；酸化防止剤、たとえば殺食子酸エステルおよびブチルヒドロキシトルエン；紫外線吸収剤、たとえば置換ベンゾフェノン、ジフェニルアクリロニトリル酸エステルおよびケイ皮酸エステル；および触媒性化剤、たとえばエチレンジアミノタトラ酸塩およびポリグリコールがある。

本発明による雑草防除組成物は本発明による活性物質に加えて、共働作用剤および他の活性物質、たとえば殺虫剤、殺ダニ剤、殺カビ剤、植物成長調節剤およ

び防除組成物が加圧バツクの形態である場合に、溶剤を噴射剤に加えて使用すると好ましい。

界面活性剤（湿潤剤および乳化剤）は脂肪酸、脂肪アルコールまたは脂肪置換フェノールとエチレンオキサイドとの縮合生成物；多価アルコールの糖の脂肪酸エステルおよびエーテル；糖または多価アルコールからエチレンオキサイドとの縮合により得られる生成物；エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック重合体；あるいはアルキルジメチルアミノオキサイドのような非イオン性化合物であることができる。

界面活性剤はまた、石けん；脂肪酸エステル、たとえばドデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウムおよびセチル硫酸ナトリウム；アルキルスルホネート、フリールスルホネートおよび脂肪-芳香族スルホネート、たとえばカルシウムドデシルベンゼンスルホネートのようなアルキルベンゼンスルホネートおよびブチルナフタレンスルホネート；ならびにさらに複合した脂肪スルホネート、たとえばオレイン酸とN-メチルタウリンとジオクタルスルホネートのナトリウムスルホネートとのアミド縮合生成物のようなアニオン性化合物であることができる。

さらにまた、界面活性剤はアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドおよびエトキシ化四級アンモニウムタ

ビ肥料を含有することができる。このような組合せ組成物は活性の強化あるいは活性スペクトルの拡大に導いている。

本発明による雑草防除組成物は一般に、活性物質として、本発明による化合物の一種または二種以上を0.001~95重量%、好ましくは0.5~75重量%の量で含有する。これらの組成物は、たとえば貯蔵および輸送に適する形態で存在することができる。このような製剤、たとえば乳化性濃縮物において、活性物質濃度は通常、高い方の範囲、好ましくは1~50重量%、特に10~30重量%である。これらの製剤は、次いでたとえば同一または異なる不活性物質で希釈することができ、実用に適する活性物質濃度、すなわち好ましくは約0.001~10重量%、特に約0.005~5重量%を得ることができる。しかしながら、活性物質濃度はさらに小さくても、または大きくてもよい。

前記したように、本発明による雑草防除組成物の製造はそれ自体既知の方法で行なうことができる。

粉末組成物を製造するためには、活性物質、すなわち本発明による化合物の少なくとも一種を固体担体物質と、たとえば一緒に粉砕することによつて混合することができる；あるいは固形担体物質を活性物質の溶液または懸濁液で含浸することができ、次いで溶剤または分散媒質を蒸発、加熱または減圧の下での吸引によつて除去することができる。このような散末製剤は

界面活性剤または分散剤を添加することにより、水で容易に乳化させることができるようにすることができ、このようにして、たとえば噴霧組成物として通ずる水性懸濁液に変えることができる。

活性物質はまた、界面活性剤および固形担体物質と混合して、水に分散することができる混濁性粉末を生成することができ、あるいは固形の予め顆粒にした担体物質と混合して、顆粒形態の生成物を形成することができる。

所望の場合に、活性物質は、たとえば高沸点炭化水素のような水-不混和性溶剤中に溶解することができる。この溶剤は適当には溶解されている乳化剤を含有し、このようにすると、溶液は水の添加により自己乳化性になる。別様には、活性物質は乳化剤と混合することができ、この混合物は次いで水で希釈して、所望の濃度を得ることができる。さらにまた、活性物質は溶剤中に溶解することができ、その後、この溶液を乳化剤と混合することができる。このような混合物はまた、水で所望の濃度に希釈することができる。この方法で、乳化性滅菌物またはそのまま使用できるエマルジョンが得られる。

本発明のもう一つの目的を構成する、本発明による組成物の雑草防除における使用は、スプリングリング、噴霧、散粉、水まきあるいは散布などの慣用の施用方法により行なうことができる。本発明による雑草の防

除方法は雑草に対して防護しようとする場所および（または）雑草を本発明による化合物で、あるいは本発明による雑草防除組成物で処理することを特徴とする。

次例は本発明をさらに詳細に説明するものである。

I. 式Iで示される化合物の製造

例 1

水素化ナトリウムの油中の55%分散液4.4gをジメチルホルムアミド110ml中に懸濁し、この懸濁液に10℃で、ジメチルホルムアミド10ml中のエチル4, 4, 4-トリフルオロ-3-アミノクロトナート18.2gの溶液を滴下して加える。水素発生が終了した後、エチル4-クロロ-2-フルオロ-5-(N-メトキシ-N-メチルカルバモイル)-カルバニレート30.5gを滴下して加え、反応混合物を1時間150℃で、反応中に生成されたエタノールを連続的に留去しながら撹拌する。

混合物を次いで水200ml上に注ぎ入れ、水性混合物は2N塩酸でpHに酸性化し、水性相を各回150mlの酢酸エチルで3回抽出し、集めた有機抽出液を中性まで洗浄し、有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、次いで蒸発させる。油状生成物を活性炭で処理し、その後、ジエチルエーテルから結晶化させる。N-メトキシ-N-メチル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-トリフルオロメチル]

-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドが得られる、融点：220℃以上；

微量分析：

	C %	H %	N %	Cl %	F %
計算値	42.50	2.55	10.62	8.96	19.20
実測値	42.91	2.75	10.42	8.79	18.85

例 2

例1に記載の方法と同様にして、原料としてエチル4, 4, 4-トリフルオロ-3-アミノクロトナートおよびエチル4-クロロ-2-フルオロ-5-(N-イソプロピルカルバモイル)-カルバニレートから、N-イソプロピル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-トリフルオロメチル]-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドを得る、融点：234~239℃。

例 3

水素化ナトリウム1.75gの精油中の80%懸濁液をジメチルホルムアミド20mlおよびトルエン2.5mlに入れる。この混合物にジメチルホルムアミド50ml中のエチル4, 4, 4-トリフルオロ-3-アミノクロトナート10.2gを5~15℃で滴下して加え、このようにして得られた反応溶液を1時間撹拌し、引続いて-50℃~-60℃に冷却させる。ここに次いで、トルエン25ml中のN, N-ジエチル-2-クロロ-4-フルオロ-5-イソシアナトベンズアミド12.6g

を滴下して加え、混合物をこの低温でさらに2時間撹拌する。その後、反応溶液を約16時間放置し、これにより室温まで温めさせる。この溶液を水1l中に注ぎ入れ、水性溶液を酢酸の添加によりpH値を5に調整する。引続いて、溶液を酢酸1lで2回、抽出し、水1lで1回、次いで飽和塩化ナトリウム溶液500mlで1回、洗浄する。有機相を集め、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで濃縮する。得られた残留物を酢酸エチルから再結晶させる。この方法で、N, N-ジエチル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-トリフルオロメチル]-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドが得られる、融点：253~254℃。

例 4

アセトニトリル80ml中のN-メトキシ-N-メチル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-トリフルオロメチル]-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミド19.8g、硫酸ジメチル5.7mlおよび炭酸ナトリウム14.0gの混合物を50℃で1時間撹拌する。混合物を次いで水-水150mlで処理し、水性混合物を各回150mlの酢酸エチルで3回抽出する。集めた有機相を中性まで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、次いで溶剤を蒸発させる。粗生成物をジエチルエーテル/ローヘキサンから再結晶させ、N-メトキシ-N-メチル

2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジ
オキソ-3-メチル-4-トリフルオロメチル-1
(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミ
ドを得る。融点: 158℃。

例5および6

例4に記載の方法と同様にして、原料として、相当するN-モノ置換のまたはN, N-ジ置換の2-クロ
ロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-4-
トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-
4-フルオロベンズアミドから、相当する既述ジアル
キルエステルによるアルキル化により、下記表1に
記載の式1で示される化合物を得る:

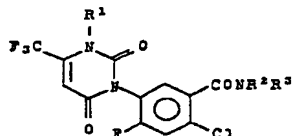


表 1

例	R ¹	NR ² R ³	物理データ
5	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	融点: 144-148℃
6	C ₂ H ₅	NH(CH ₂ CH ₃) ₂	融点: 165-166℃

例 7

水400mlで処理し、各回400mlの酢酸エチルで2
回抽出し、有機相を各回200mlの1N塩酸で2回、洗浄
し、集めた有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、
次いで蒸発させる。残留物をシリカゲル上で溶出液と
して酢酸エチル/ノ-ヘキサン(1:2)を用いてクロ
マトグラフィーにより精製する。この方法で、N-イ
ソプロピル-2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-
2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフルオロメ
チル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベ
ンズアミドが得られる。この生成物は酢酸エチル/ノ
-ヘキサンから再結晶させることができる。融点:
146-149℃。

例9~45

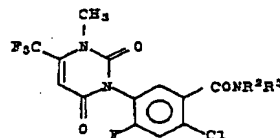
例8に記載の方法と同様にして、原料として2-ク
ロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-
3-メチル-4-トリフルオロメチル-1(2H)-
ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸から、相当す
るアミンHNR²R³でアミド化することにより、その酸
クロライドを経て、下記表2に記載の式1で示される
化合物が得られる:

メタノール5ml中のナトリウムメチラート0.54g
の溶液を、メタノール25ml中のN-メトキシ-N-
メチル-2-クロロ-5-[2-クロロ-4-オキソ
-6-トリフルオロメチル-3(4H)-ピリミジニ
ル]-4-フルオロベンズアミド4.14gの懸濁液に
滴下して加え、反応混合物を10分間撹拌する。混合
物を次いで酢酸エチル30mlおよびノ-ヘキサン
50mlで処理し、濾過し、次いで濾液を蒸発させる。
生成する無色粘性の粗生成物をジエチルエーテル
から結晶化させる。N-メトキシ-N-メチル
-2-クロロ-4-フルオロ-5-(2-メトキシ-
4-オキソ-6-トリフルオロメチル-3(4H)-
ピリミジニル)-ベンズアミドが得られる。融点:
119℃。

例 8

ベンゼン20ml中の2-クロロ-5-[3, 6-ジ
ヒドロ-2, 6-ジオキソ-3-メチル-4-トリフ
ルオロメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フ
ルオロ安息香酸3.5gおよび塩化チオニル3.4mlの混
合物をジメチルホルムアミド2mlとともに還流温度で
3時間加熱する。混合物を次いで蒸発乾燥させ、残留
物をジオキサン15ml中に溶解する。この溶液を室温
で、ジオキサン15ml中のインプロピルアミン0.7g
およびピリジン1.1gの溶液に滴下して加え、反応混
合物を室温で2.5時間撹拌する。引続いて、混合物を

表 2





例	$-NR^2R^3$	物理データ												
9	NH_2	融点: 188-190 °C.												
10	$N(CH_3)_2$	融点: 200-203 °C.												
11	$NH-$ 	融点: 188-189 °C.												
12	$NH-$ 	油状物; $^1H-NMR(D_2O-DMSO, 400MHz)$: 1.10-1.35ppm(m, 5H), 1.54-1.60 ppm(m, 1H), 1.68-1.73ppm(m, 2H), 1.79-1.84ppm(m, 2H), 3.41ppm(s, 3H), 3.63-3.74ppm(m, 1H), 6.58 ppm(s, 1H), 7.55ppm(d, 1H), 7.74 ppm(d, 1H), 8.52ppm(d, 1H).												
13	$NH(CH_2CH=CH_2)$	融点: 127-129 °C.												
14	$N(CH_3)(CH_2CH=CH_2)$	油状物; 微量分析: <table border="1" data-bbox="1136 1761 1425 1833"> <thead> <tr> <th></th> <th>C%</th> <th>H%</th> <th>N%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>計算値</td> <td>48.64</td> <td>3.36</td> <td>10.01</td> </tr> <tr> <td>実測値</td> <td>48.71</td> <td>3.36</td> <td>9.78</td> </tr> </tbody> </table>		C%	H%	N%	計算値	48.64	3.36	10.01	実測値	48.71	3.36	9.78
	C%	H%	N%											
計算値	48.64	3.36	10.01											
実測値	48.71	3.36	9.78											

表 2 (つづき)



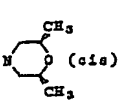
15	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH})$	油状物; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 3.15ppm(t, 1H), 3.4ppm(s, 3H), 4.02ppm(dd, 2H), 6.59ppm(s, 1H), 7.60ppm(d, 1H), 7.78ppm(d, 1H), 9.11ppm(t, 1H)
16	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	融点: 205-206°C.
17	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	融点: 181-183°C.
18	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	融点: 165-168°C.
19	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$	油状物; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 1.21ppm(t, 3H), 3.42ppm(s, 3H), 3.98ppm(d, 2H), 4.13ppm(q, 2H), 6.60ppm(s, 1H), 7.62ppm(d, 1H), 7.79ppm(d, 1H), 9.07ppm(t, 1H).
20	$\text{NH}[\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH})]$	融点: 215-218°C.
21		融点: 209-211°C.
22		融点: 150-152°C.
23	 (cis)	油状物; 微分分析: 計算値 C% 49.2 H% 3.91 N% 9.06 実測値 49.28 4.29 8.56

表 2 (つづき)


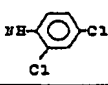
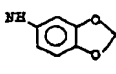
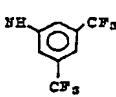
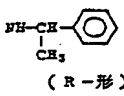
24	$\text{N}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$	融点: 158°C; 微分分析: C% H% N% Cl% P% 計算値 43.97 2.95 10.26 8.65 18.55 実測値 43.89 3.08 10.18 8.61 18.87
25	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	融点: 101-102°C.
26		融点: 161-162°C.
27		融点: 157-158°C.
28		融点: 172-175°C.
29		融点: 189-190°C.
30	 (R-形)	$[\alpha]_D^{25} +24.25^\circ$; $^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 1.42ppm(d, 3H), 3.41ppm(s, 3H), 5.10ppm(quinet, 1H), 6.59ppm(s, 1H), 7.20-7.26ppm(m, 1H), 7.30-7.36ppm(m, 2H), 7.38-7.42ppm(m, 2H), 7.58ppm(d, 1H), 7.77ppm(d, 1H), 9.14ppm(d, 1H).

表 2 (つづき)

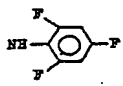

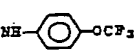

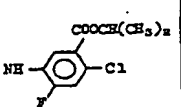
31		融点: 202-204°C.
32	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CF}_3)$	融点: 137-139°C.
33	$\text{NH-CH}_2\text{-}$ 	融点: 234-235°C.
34	NH- 	$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 3.44ppm(s, 3H), 6.61ppm(s, 1H), 7.38ppm(d, 2H), 7.78ppm(d, 1H), 7.81ppm(d, 2H), 7.88ppm(d, 1H), 10.91ppm(s, 1H).
35	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{-}$ 	融点: 137-139°C.
36		融点: 180-181°C.
37	$\text{NH-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$	融点: 225-227°C.

表 2 (つづき)

38	$\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$	$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 1.56ppm(s, 6H), 3.15ppm(s, 1H), 3.41ppm(s, 3H), 6.58ppm(s, 1H), 7.56ppm(d, 1H), 7.74ppm(d, 1H), 8.77ppm(s, 1H).
39	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$	$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 1.73ppm(s, 3H), 3.42ppm(s, 3H), 3.77ppm(d, 2H), 4.81ppm(s, 1H), 4.91ppm(s, 1H), 6.60ppm(s, 1H), 7.61ppm(d, 1H), 7.77ppm(d, 1H), 8.84ppm(t, 1H).
40	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_7\text{a})$	融点: 146-148°C.
41	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_9\text{a})$	融点: 146-148°C.
42	$\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]$	$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{-DMSO}, 400\text{MHz})$: 0.90ppm(t, 3H), 1.10ppm(d, 3H), 1.47ppm(quinet, 2H), 3.42ppm(s, 3H), 3.81-3.89ppm(m, 1H), 3.59ppm(s, 1H), 7.55ppm(d, 1H), 7.75ppm(d, 1H), 8.34ppm(d, 1H).
43	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	融点: 168-169°C.
44	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{a})$	融点: 101-103°C.
45	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{a})$	融点: 85-86°C.

例 46 ~ 54

例 8 に記載の方法と同様にして、原料として相当する 2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジン]-安息香酸から相当するアミン HNR^2R^3 によるアミド化により、その酸クロライドを経て下記表 3 に記載の式 I で示される化合物が得られる：

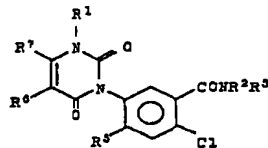


表 3

例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	NR ² R ³	物理データ
46	CH ₃				F			N(CH ₃)(OCH ₃)	融点：105℃； 元素分析： 計算値：C% 55.48 H% 4.49 N% 11.00 Cl% 9.28 P% 4.98 実測値：C% 53.34 H% 4.62 N% 10.70 Cl% 9.24 P% 4.98
47	CH ₃				F	H	CH ₃	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：202-203℃。
48	CH ₃				F	H	CH ₃	NH[C(CH ₃) ₂ (CN)]	融点：217-218℃。
49	CH ₃				H			N(C ₂ H ₅) ₂	融点：142-146℃
50	CH ₃				H			NHC ₆ H ₅	融点：245-249℃
51	CH ₃				H			NHCCH ₃	融点：195-199℃
52	CH ₃				F	H	C ₂ F ₅	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：133-134℃
53	CH ₂ F ₂				F	H	CH ₃	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：154-156℃
54	CH ₃				H	H	CF ₃	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：141-142℃

例 55 ~ 58

例 8 に記載の方法と同様にして、原料として相当する 5-(2-メトキシ-6-オキソ-4-トリフルオロメチル-1(6H)-ピリミジン)-安息香酸から、相当するアミン HNR^2R^3 によるアミド化により、下記表 4 に記載の式 Ia で示されるエノールエーテル化合物が得られる。

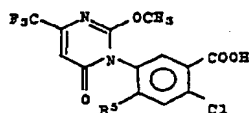


表 4

例	R ⁴	NR ² R ³	物理データ
55	F	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：147-148℃。
56	F	NH[C(CH ₃) ₂ (CN)]	融点：200-201℃。
57	F	N(C ₂ H ₅) ₂	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400MHz): 1.10ppm(t, 3H), 1.26ppm(t, 3H), 3.15-3.25ppm(m, 2H), 3.30-3.80ppm(m, 2H), 4.00ppm(s, 3H), 6.59ppm(s, 1H), 7.19ppm(d, 1H), 7.35ppm(d, 1H)
58	H	NH(CH ₂ CH=CH ₂)	融点：62-63℃

Ⅱ 式Ⅱ、式Ⅲ、式Ⅳおよび式Ⅴで示される原料物質の製造

例 59

2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロ-安息香酸 329g と塩化チオニル 350ml との混合物を 60℃ で 1.5 時間撹拌する。引続いて、過剰の塩化チオニルを留去し、油状残留物を 120℃ および 0.05 mmHg で蒸留する。採取した液状生成物は冷却させると結晶化する。このようにして、2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベンゾイルクロライドが得られる、融点：51℃。

上記生成物 119g および N, N-ジメチルヒドロキシルアミン塩酸塩 58.5g をテトラヒドロフラン 750ml 中に入れ、生成する懸濁液を 0℃ に冷却させる。トリエチルアミン 165ml を激しく撹拌しながら 40 分以内に滴下して加え、反応混合物を 0℃ で 1 時間撹拌する。混合物を引続いて、水 1ℓ 中に注ぎ入れ、水性相を各回 250ml の酢酸エチルで 3 回抽出し、集めた有機相を中性まで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、次いで溶剤を留去する。油状残留物を次いで、シリカゲル 1kg 上で層出液としてエーヘキサン/酢酸エチル (7:3) を用いるクロマトグラフィにより精製し、生成物をジエチルエーテル/エーヘキサンから再結晶させる。この方法で、N-メトキシ-N-メチル-2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベ

ンズアミドが得られる、融点：89℃。

例60および61

例59の第二部に記載の方法と同様にして、原料として2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベンズアミドおよび相当するアミン HNR^2R^3 から、下記表5に記載の式XIIIで示される N 、 N -ジ置換2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベンズアミドが得られる：

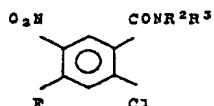


表 5

例	NR^2R^3	物理データ
60	$\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	融点：158-160℃
61	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	融点：82-83℃

例62

エタノール400ml、水60mlおよび32%塩酸4.5mlの混合物中の鉄粉140gの懸濁液を、油浴を用いて撹拌しながら70℃に加熱する。油浴を取り除いた後に、 N -メトキシ- N -メチル-2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベンズアミド105gを、反応溶液がおだやかに沸とうするような方法で45分

例65

N -メトキシ- N -メチル-5-アミノ-2-クロロ-4-フルオロベンズアミド55.6gをピリジン200mlに溶解し、溶液を0℃に冷却させる。エタノールクロロホルム30.4gを撹拌しながら0℃で滴下して加え、その後、反応混合物を14時間撹拌する。混合物を氷水1ℓ中に注ぎ入れ、水性混合物を各回250mlの酢酸エタノールで3回抽出し、集めた有機相を中性まで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、次いで溶剤を蒸発除去する。生成物をジエチルエーテルから結晶化させる。生成物をジエチルエーテルから結晶化させる。この方法で、エタノール4-クロロ-2-フルオロ-5-(N -メトキシ- N -メチルカルバモイル)-カルバモレートが得られる、融点：121℃。この生成物は例1の原料物質として使用される。

例66

例65に記載の方法と同様にして、原料として N -イソプロピル-5-アミノ-2-クロロ-4-フルオロベンズアミドおよびエタノールクロロホルムから、エタノール4-クロロ-2-フルオロ-5-(N -イソプロピルカルバモイル)-カルバモレートが得られる、融点：127-130℃。この生成物は例2の原料物質として使用される。

例67

酢酸エタノール150ml中の N 、 N -ジエチル-5-ア

以内に少しづつ加える。引続いて、活性炭4gを加え、混合物を沸とう温度でさらに5分間撹拌する。混合物を冷却させ、次いで炭酸ナトリウム2gで中和する。混合物を次いで、セライト50gに通して濾過し、濾液を濃縮する。生成物を結晶化させ、その後、吸引濾取し、ローヘキサン100mlで洗浄し、次いで乾燥させる。 N -メトキシ- N -メチル-5-アミノ-2-クロロ-4-フルオロベンズアミドが得られる、融点：118℃。

例63および64

例62に記載の方法と同様にして、原料として相当する N -モノ置換またはジ置換2-クロロ-4-フルオロ-5-ニトロベンズアミドから、鉄粉を使用する還元により、下記表6に記載の式XIVで示される N -モノ置換または N 、 N -ジ置換5-アミノ-2-クロロ-4-フルオロベンズアミドが得られる：

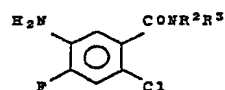


表 6

例	NR^2R^3	物理データ
63	$\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$	融点：113-115℃
64	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	融点：105-106℃

ミノ-2-クロロ-4-フルオロベンズアミド13.5gを酢酸エタノール50ml中のジホスゲン6.7mlの70℃に加熱した溶液に、30分以内に撹拌しながら滴下して加える。反応混合物を次いで還流温度で2時間加熱する。引続いて、溶媒を常圧で留去し、残留物をパルプ管で蒸留する。 N 、 N -ジエチル-2-クロロ-4-フルオロ-5-イソシアナトベンズアミドが得られる、沸点：170℃/0.06mmHg； n_D 1.542。この生成物は例3で原料物質として使用される。

III. 式Ia、式IIおよび式IIIaで示される原料物質の製造

例68

例7で使用されている N -メトキシ- N -メチル-2-クロロ-5-[2-クロロ-4-オキシ-6-トリフルオロメチル-3(4H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミドは下記のとおりにして製造することができる：

トルエン100ml中の N -メトキシ- N -メチル-2-クロロ-5-[3,6-ジヒドロ-2,6-ジオキサ-4-トリフルオロメチル-1(2H)-ピリミジン]-4-フルオロベンズアミド1.98g、オキシ塩化リン1.5mlおよびピリジン1.2mlの混合物を、80℃で3.5時間撹拌する。混合物を次いで氷水50mlで処理し、次いで各回80mlの酢酸エタノールで3回抽出する。集めた有機相を中性まで洗浄し、無水炭

酸ナトリウム上で乾燥させ、次いでローヘキサン 200 ml で処理し、混合物をシリカゲル 20 g に通して濾過する。混合物を次いで濃縮し、生成物を結晶化させる。この方法で、*N*-メトキシ-*N*-メチル-2-クロロ-5-[2-クロロ-4-オキソ-6-トリフルオロメチル-3(4H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズアミドが得られる、融点：183℃；微量分析：

	C%	H%	N%	Cl%	F%
計算値	40.60	2.19	10.15	17.12	18.35
実測値	40.72	2.29	10.07	17.11	18.42

例 69

例 47 および 48 で原料物質として使用されている 2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3, 4-ジメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸は下記のとおりして製造することができる：

イソプロピル 2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3, 4-ジメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズエート 3.5 g、濃硫酸 16.5 ml および塩化メチレン 16.5 ml の混合物を室温で 30 分間、よく撹拌する。引続いて、反応混合物を氷 500 g 上に注意して注ぎ入れる。水性混合物を各回 250 ml の酢酸エチルで 2 回抽出し、有機相を各回 200 ml の飽和重炭酸ナトリウムで 3 回抽出す

る。重炭酸ナトリウム水溶液を集め、濃硫酸で酸性にする。分離した生成物を各回 600 ml の酢酸エチルで 2 回抽出し、有機相を各回 200 ml の水で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥させ、次いで濃縮する。この方法で、2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-3, 4-ジメチル-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロ安息香酸が得られる。この生成物はエタノール中ですりまぜることによりさらに精製することができる。融点：236~239℃。

例 70~73

例 69 に記載の方法と同様にして、原料として相当するイソプロピル 2-クロロ-5-[3, 6-ジヒドロ-2, 6-ジオキソ-1(2H)-ピリミジニル]-4-フルオロベンズエートから、酸触媒加水分解により、下記表 7 に記載の式 II で示される原料物質（安息香酸）が得られる：

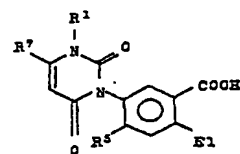


表 7

例	目的生成物 I の例番号	R ¹	R ⁵	R ⁷	物理データ
70	8-45	CH ₃	F	CF ₃	融点：239-242℃
71	52	CH ₃	F	C ₂ F ₅	融点：229-231℃
72	53	CHF ₂	F	CH ₃	融点：247-248℃
73	54	CH ₃	H	CF ₃	融点：235-236℃

例 74 および 75

例 69 に記載の方法と同様にして、原料として相当するイソプロピル 5-[2-メトキシ-6-オキソ-4-トリフルオロメチル-1(6H)-ピリミジニル]-ベンズエートから、酸触媒加水分解により、下記表 8 に記載の式 IIa で示される原料物質（安息香酸）が得られる：

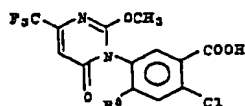


表 8

例	目的生成物 Ia の例番号	R ⁵	物理データ
74	55-57	F	M.p. 205-210℃
75	58	H	M.p. 265-268℃

IV. 製剤例

例 76

下記の成分を含有する乳化剤製剤：

本発明による化合物（活性物質） 250 g / g
ポリアリールポリエタキレンート（乳化剤） 300 g / g
N-メチルピロリドン（溶剤）

全量を 1000 ml にする適量

活性成分および乳化剤を溶剤中に撹拌しながら溶解し、溶液を溶剤により 1 g にする。

生成する乳化性微細製剤は水中で乳化させることができ、次いで所望濃度を有するそのまま使用できる噴霧液を生成する。

例 77

25% 噴霧用粉末を製造するために、下記にあげた成分を相互に混合する：

本発明による化合物（活性物質） 25 g

ナイ酸、水和物(担体材料、粉砕助剤)	5 g
ラクリル硫酸ナトリウム(促剤)	1 g
リグノスルホン酸ナトリウム(分散剤)	2 g
カオリン(担体材料)	67 g
	100 g

引続いて、混合物を、ピン付きディスクミルを用いてあるいは相応する粉砕装置を用いて、微粉砕する。生成する噴霧用粉末は水に入れてかき混ると、そのまま使用できる噴霧液として通ずる微細懸濁液を与える。

国際調査報告

International Application No. PCT/CH 88/00163

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification, with reference to IPC Classifications (IPC) or to both national Classification and IPC)

Int.Cl.⁴ EP 0195346 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.) 23 March 1988

2. FIELD OF SEARCH

Chemical Systems

Int.Cl.⁴ C07D, A01N

3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Number of Documents	References	References
P, A	EP, A2, 0160621 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.)	23 March 1988	1-9, 11-16
P, A	EP, A1, 0255047 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.)	3 February 1988	1-9, 11-16
A	EP, A2, 0195346 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.)	24 September 1988	1-9, 11-16

4. STATEMENT OF THE INVENTOR

Date of the International Search Report: 12 January 1989 (12.01.89)

Date of the International Search Report: 06 February 1989 (06.02.89)

International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE

International Application No. PCT/CH 88/00163

FURTHER INFORMATION CONTAINED FROM THE SECOND SHEET

☒ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNRESEARCHABLE

This International Search Report has been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers _____ because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers _____ because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers _____ because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 2.2(a).

☒ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING

This International Searching Authority found multiple inventions in this International Application as follows:

1. Claim 1-9, 11-16

2. Claim 10 wherein R₁₂ in the formula XV means nitro, amino or isocyanato

3. Claim 10 wherein R₁₂ in the formula XV means nitro, amino or (C₁-6-alkoxy) carbonyl amino

4. Claim 10 wherein R₁₂ in the formula XV means nitro, carbonyl amino

5. ☐ An entry of the required additional search fee was timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims of the International Application.

6. ☐ An entry of the required additional search fee was timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims of the International Application for which fees were paid, specifically claims:

7. ☐ The required additional search fee was timely paid by the applicant, consequently, this International Search Report is restricted to the searchable part indicated in the annex, it is covered by claim numbers:

1-9, 11-16 - see form. PCT/ISA/206 of 16 November 1988

8. ☐ As of searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not require payment of any additional fee.

9. ☐ The additional search fee was not accompanied by applicant's payment.

10. ☐ No payment accompanied the amount of additional search fee.

Form PCT/ISA/206 (development sheet) (24 January 1988)

国際調査報告

PCT/CH88/00163
SA 24191

This report shows the patent family members relating to the present application filed in the above-mentioned International Search Report. The applicant will be informed in the European Patent Office (EPO) file on 02/11/88.

The European Patent Office is in no way liable for these publications which are made public for the purpose of information.

Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A2- 0260621	23/03/88	AU-D- 78490/87	31/03/88
		JP-A- 63107967	12/05/88
EP-A1- 0255047	03/02/88	AU-D- 76371/87	11/02/88
		JP-A- 63041466	22/02/88
		ZA-A- 8705466	02/02/88
EP-A2- 0195346	24/09/88	AU-D- 54981/86	25/09/86
		JP-A- 61221178	01/10/86
		US-A- 4746352	24/05/88
		US-A- 4760163	26/07/88

EPO (March 1988)

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

⑨Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

C 07 D 239/54
 239/70
 239/96
 405/10
 413/10

6529-4C
 6529-4C
 6742-4C
 6742-4C

⑩発明者 ウィンテルニッツ, ボール

スイス国シーエツチ - 8606 グライフエンセー, アム フイステル
 ホールズリ 50

⑪発明者 ゼラー, マルティン

スイス国シーエツチ - 8600 デュベンドルフ, ズウインガルテンス
 トラーセ 51

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.